

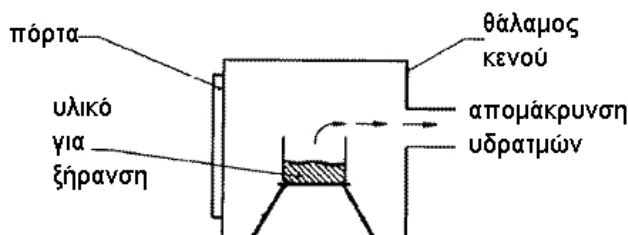
Στη διεργασία της *ξήρανσης*, που παρουσιάστηκε στο κεφ. 8, η υγρασία ενός υλικού απομακρύνεται από αυτό με θέρμανση, και το υλικό διοχετεύεται στο επόμενο στάδιο της διαδικασίας (π.χ. κλίνκερ - τσιμέντο), ή αν είναι στο τελικό στάδιο της παραγωγής, συσκευάζεται: με αυτόν τον τρόπο παρασκευάζονται πολλά από τα αποξηραμένα ή αφυδατωμένα προϊόντα που κυκλοφορούν στην αγορά. Υπάρχουν όμως και προβλήματα σ' αυτή τη διεργασία:

- § ορισμένες ουσίες υφίστανται παραμορφώσεις ή/και φθορές κατά την ξήρανση,
- § επίσης, ορισμένες ουσίες δεν μπορούν να θερμανθούν στην απαιτούμενη θερμοκρασία, γιατί υπάρχει κίνδυνος να υποστούν αλλοιώσεις ή, ειδικά στα τρόφιμα, μεταβολές στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους, που να τα καθιστούν δυσάρεστα και ανεπιθύμητα,
- § τέλος, με την απλή ξήρανση μόνο το **90%-95%** της υγρασίας μιας ουσίας μπορεί να απομακρυνθεί. Σε ευαίσθητες σε αλλοιώσεις ουσίες, όπως π.χ. στα τρόφιμα, το υπολοιπόμενο νερό είναι αρκετό για να διατηρηθεί μια μικρή μεν αλλά υπαρκτή ενζυμική ή/και μικροβιακή δραστηριότητα, με αποτέλεσμα τη βαθμιαία αλλοίωση του προϊόντος.

Ένας εναλλακτικός τρόπος ξήρανσης αυτών των ευαίσθητων υλικών είναι να ψυχθούν σε χαμηλή θερμοκρασία, και στη συνέχεια το νερό να απομακρυνθεί από αυτά με εξάχνωση. Η διεργασία αυτή ονομάζεται *κρυοξήρανση* ή *λυοφιλίωση* [1] και βρίσκει ευρύτατη εφαρμογή σε διάφορους βιομηχανικούς κλάδους, όπως για παράδειγμα στη συντήρηση τροφίμων και την παρασκευή φαρμάκων και φαρμακευτικών ειδών (πρωτεΐνες, εμβόλια, κ.ά.). Αναφέρονται επίσης και άλλες, πιο «εξωτικές» και λιγότερο παραγωγικές εφαρμογές, όπως είναι η συντήρηση αρχαιολογικού ή/και αρχαιακού υλικού.

12.1 Αρχή της κρυοξήρανσης

Όπως αναφέρθηκε στο κεφ. 18, κάτω από το *τριπλό σημείο* (T, P) μια ουσία μεταβαίνει από τη στερεή στην αέρια φάση απευθείας, με *εξάχνωση*, χωρίς να περάσει από το στάδιο της υγρής φάσης. Συνεπώς, προκειμένου να ξηρανθεί μια ουσία, μπορούμε να ακολουθήσουμε την εξής διαδικασία: αρχικά, ψύχουμε την ουσία, οπότε το περιεχόμενο σ' αυτή νερό παγώνει. Στη συνέχεια, την τοποθετούμε σε αεροστεγή χώρο (Σχήμα 12.1) όπου μειώνεται η πίεση σε σημείο κάτω από το τριπλό σημείο του νερού (ή γενικότερα του διαλύτη, σε περίπτωση που έχει χρησιμοποιηθεί άλλο υγρό).



Σχήμα 12.1. Βασική διάταξη κρυοξήρανσης.

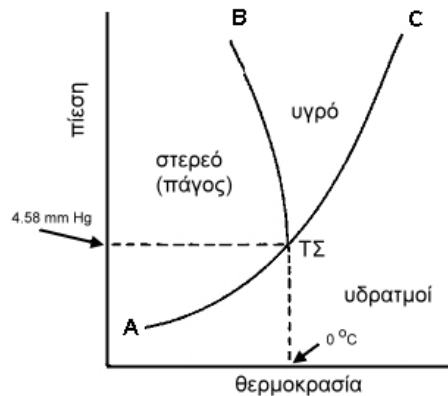
Στη χαμηλή αυτή πίεση, το νερό απομακρύνεται με *εξάχνωση* και απομακρύνεται με κατάλληλο συμπυκνωτή - παγίδα υδρατμών, ενώ ταυτόχρονα το υλικό ψύχεται, δεδομένου ότι για την εξάχνωση του νερού απαιτείται η αντίστοιχη *λανθάνουσα θερμότητα εξάχνωσης*. Συνήθως για την επιτάχυνση της διεργασίας το υλικό θερμαίνεται ελαφρά.

Στο Σχήμα 12.2 φαίνεται ότι το τριπλό σημείο του νερού είναι σε θερμοκρασία $T_{\text{ΤΣ}} = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$

¹ Στα αγγλικά: *freeze-drying* ή *lyophilization*.

και πίεση $P_{T\Sigma} \cong 610.5 \text{ Pa} (= 4.58 \text{ mm Hg})$. Έστω ότι μια ποσότητα νερού ψύχεται σε θερμοκρασία κάτω των 0°C και ότι η πίεσή του είναι κάτω από την πίεση $P_{T\Sigma}$, δηλαδή το νερό βρίσκεται στον χώρο αριστερά από την καμπύλη «Α-ΤΣ» του Σχήματος 12.1. Θερμαίνοντας στη συνέχεια το νερό, χωρίς μεταβολή της πίεσης, προσεγγίζουμε την καμπύλη «Α-ΤΣ», οπότε το νερό περνάει από την στερεή στην αέρια φάση (εξάχνωση) χωρίς να παρεμβληθεί η υγρή φάση.

Στην πράξη, ακολουθείται ένας διαφορετικός τρόπος απομάκρυνσης της υγρασίας: ο θάλαμος, μέσα στον οποίο έχει τοποθετηθεί το υλικό, επικοινωνεί με άλλον θάλαμο, όπου επικρατεί ακόμα χαμηλότερη θερμοκρασία, και οι υδρατμοί τείνουν να φύγουν από το ξηραϊνόμενο υλικό και να αποτεθούν στην πιο κρύα επιφάνεια.



Σχήμα 12.2. Τριπλό σημείο νερού.

Για παράδειγμα, έστω ότι διατηρούμε το υλικό στους -14°C (σ' αυτή τη θερμοκρασία, η τάση ατμών του νερού είναι $181.3 \text{ Pa} (= 1.36 \text{ mm Hg})$, και σε συγκοινωνούντα θάλαμο έχουμε μια επιφάνεια σε θερμοκρασία -40°C (όπου η τάση ατμών του νερού είναι $12.9 \text{ Pa} (= 0.097 \text{ mm Hg})$). Η διαφορά πίεσης που παρατηρείται ανάμεσα στην επιφάνεια του υλικού και στην πιο κρύα επιφάνεια είναι αρκετή για να επιτείνει την απομάκρυνση της υγρασίας του υλικού και την ξήρανσή του.

Σημειώνεται ότι σε πολλά υλικά το νερό βρίσκεται σ' αυτά με δυο μορφές: το «ελεύθερο» και το «δεσμευμένο» ή κρυσταλλικό νερό και η κρυστάλλωση γίνεται σε δύο φάσεις. Ο στόχος της πρώτης φάσης είναι να παγώσει και να απομακρυνθεί το «ελεύθερο» νερό.

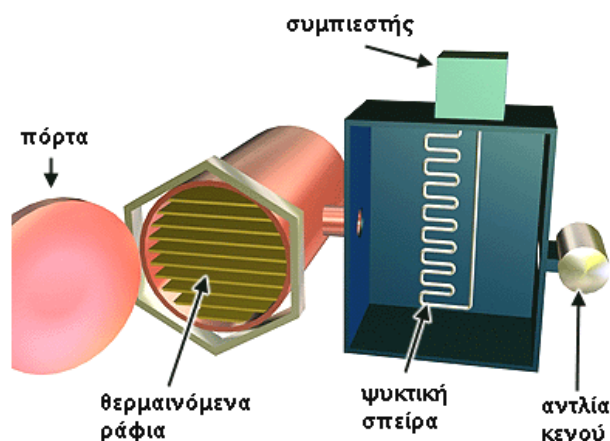
Ο ρυθμός με τον οποίο ψύχεται το υλικό επηρεάζει το μέγεθος των κρυστάλλων πάγου, που σχηματίζονται: αν η ψύξη είναι ταχεία, οι κρύσταλλοι είναι μικροί, ενώ αν η ψύξη γίνει αργά και σταδιακά, οι κρύσταλλοι είναι μεγαλύτεροι. Το μέγεθος των κρυστάλλων του πάγου επηρεάζει και τη δομή του προϊόντος, που προκύπτει από την κρυστάλλωση: από υλικό με λεπτοκρυσταλλικό πάγο προκύπτει ξηρό υλικό με μικρούς πόρους, ενώ από μεγαλοκρυσταλλικό πάγο προκύπτει υλικό με μεγάλους πόρους.

Μερικά υλικά ξηραϊνόμενα σχηματίζουν επιφανειακά ένα λεπτό στρώμα («πέτσα»), που μειώνει τον ρυθμό εξάχνωσης και παρεμποδίζει τη διεργασία. Σ' αυτές τις περιπτώσεις, συνήθως προτιμούνται μικροί περιστρεφόμενοι θάλαμοι, ώστε να μην μπορεί να σχηματιστεί αυτό το επιφανειακό στρώμα στο υλικό.

Σε δεύτερη φάση, το υλικό θερμαίνεται ελαφρά και απομακρύνεται και το κρυσταλλικό ή «δεσμευμένο» νερό. Στη φάση αυτή, συνήθως, εφαρμόζεται η χαμηλότερη δυνατή πίεση.

Στην περίπτωση κρυστάλλωσης διαλυμάτων, το υλικό πρέπει να ψυχθεί σε θερμοκρασία τόσο χαμηλή ώστε να προκύπτει αποκλειστικά στερεή φάση, δηλαδή να είναι χαμηλότερη από το τυχόν χαμηλότερο ευτηκτικό σημείο (T_{eut}), που είναι πιθανό να σχηματίζουν τα συστατικά του διαλύματος. Υπάρχουν όμως και ουσίες, που όταν στερεοποιούνται δεν σχηματίζουν κρυστάλλους, αλλά άμορφο υλικό, οπότε η αντίστοιχη οριακή θερμοκρασία, κάτω από την οποία πρέπει να ψυχθεί το υλικό είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g , *glass transition temperature*), που εξαρτάται από τη σύσταση του άμορφου παγωμένου προϊόντος. Όσο υπάρχει «ελεύθερο» νερό, η θερμοκρασία του θαλάμου πρέπει να διατηρείται κάτω από τη θερμοκρασία

του ευτηκτικού ή/και του υαλώδους σημείου.



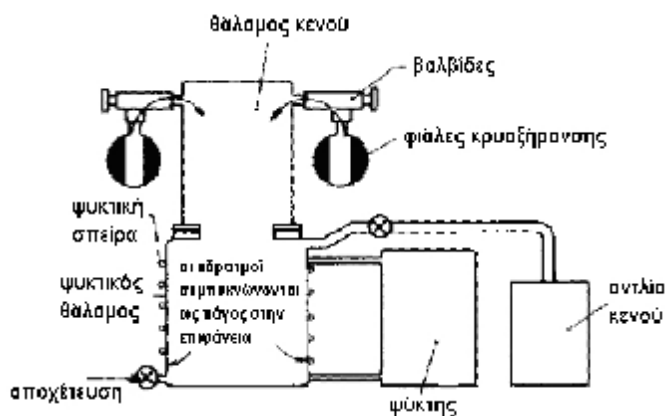
Σχήμα 12.3. Σχηματικό διάγραμμα θαλάμου κρυοξήρανσης.

12.2 Συνθήκες κρυοξήρανσης

Στο Σχήμα 12.3 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική σχηματική διάταξη της κρυοξήρανσης, που περιλαμβάνει τον κύριο θάλαμο, την ψυχόμενη ατμοπαγίδα με την ψυκτική μονάδα και την αντλία κενού.

12.2.1 ΨΥΧΟΜΕΝΟΣ ΘΑΛΑΜΟΣ

Ο ψυχόμενος θάλαμος πρέπει να είναι αεροστεγής, να διαθέτει κατάλληλο άνοιγμα για την εύκολη πρόσβαση στο εσωτερικό του και στο υλικό, και να αντέχει στην εξωτερική ατμοσφαιρική πίεση ($101.3 \text{ kPa} = 1 \text{ atm}$).



Σχήμα 12.4. Σχηματικό διάγραμμα εργαστηριακής συσκευής κρυοξήρανσης.

12.2.2 ΣΥΜΠΥΚΝΩΤΗΣ

Ο ψυχόμενος συμπυκνωτής πρέπει αφενός να βρίσκεται σε κατάλληλη θέση, ώστε να διέρχονται από αυτόν οι υδρατμοί, και αφετέρου να έχει τη δυνατότητα «απόψυξης», ώστε να απομακρύνεται ο σχηματιζόμενος πάγος, ενδεχομένως χωρίς διακοπή της διεργασίας.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 12.4, στις συσκευές μικρής κλίμακας οι θάλαμοι είναι ξεχωριστοί και προσαρτώνται στον ψυκτικό θάλαμο με ειδικές βαλβίδες, που επιτρέπουν την απομόνωση των θαλάμων, έτσι ώστε να είναι δυνατή η απομάκρυνση του σχηματιζόμενου πάγου, χωρίς να διακόπτεται το κενό στους θαλάμους.

12.2.3 ΑΝΤΛΗΣΗ ΑΤΜΩΝ

Η απομάκρυνση των υδρατμών από τον χώρο της κρουοξήρανσης επιταχύνει τον ρυθμό της διεργασίας. Η απομάκρυνση αυτή επιτυγχάνεται με μια αντλία κενού.

Η αντλία κενού πρέπει να μπορεί να διατηρεί την πίεση μέσα στον θάλαμο κάτω από τα **533.2 Pa (= 4 mm Hg)**. Συνήθως, συνιστάται η πίεση στον θάλαμο να διατηρείται μεταξύ **4 Pa** και **40 Pa ($0.03 < P < 0.3 \text{ mm Hg}$)**.

12.2.4 ΨΥΚΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Το ψυκτικό σύστημα συνήθως παρέχει δύο επίπεδα ψύξης (με δύο διαφορετικά κυκλώματα): ένα σε θερμοκρασία κάτω των $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ (για το υλικό) και το άλλο σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία (από $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ έως $-60 \text{ }^\circ\text{C}$) για την απομάκρυνση των υδρατμών.

Σημειώνεται επίσης ότι στην αρχή της διεργασίας πολλά υλικά έχουν την τάση να σχηματίσουν αφρό ή ακόμα και να βράσουν. Γι' αυτόν τον λόγο είναι προτιμότερο να προψύχεται το υλικό, πριν τοποθετηθεί στον θάλαμο της συσκευής κρουοξήρανσης.

12.2.5 ΘΕΡΜΑΝΣΗ

Για να εξαχνωθεί μια ποσότητα νερού, πρέπει να απορροφήσει ορισμένη ενέργεια, που αντιστοιχεί στη *λανθάνουσα θερμότητα εξαχνωσης*. Για μικρές ποσότητες υλικού, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η απαιτούμενη ενέργεια παραλαμβάνεται είτε από το ίδιο το υλικό, το οποίο έτσι ψύχεται, είτε από το περιβάλλον μέσα από τα τοιχώματα της συσκευής.

Για μεγάλες ποσότητες υλικού είναι αναγκαία η θέρμανσή του με άλλα μέσα, αλλιώς μειώνεται σταδιακά ο ρυθμός της κρουοξήρανσης. Συνήθως, η παροχή της απαιτούμενης ενέργειας εξασφαλίζεται με θέρμανση του χώρου με ηλεκτρικές αντιστάσεις, που είναι συχνά ενσωματωμένες στα ράφια (βλ. Σχήματα 12.3 και 12.5).

Τα περισσότερα δοχεία, μέσα στα οποία τοποθετείται το υλικό μέσα στον θάλαμο, είναι γυάλινα, κι επειδή το γυαλί έχει χαμηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, η θέρμανση του υλικού και η εξαχνωση προχωρούν αργά. Για να επιταχυνθεί η διαδικασία, σε ορισμένες συσκευές κυκλοφορεί εσωτερικά θερμό αδρανές αέριο (π.χ. άζωτο), με αποτέλεσμα να αυξηθεί ο ρυθμός μετάδοσης θερμότητας και συνεπώς και της διεργασίας. Σημειώνεται ότι σε τέτοια περίπτωση πρέπει να ελέγχεται η πίεση μέσα στον θάλαμο, ώστε να παραμένει κάτω από την τάση ατμών του πάγου.

12.3 Εφαρμογές

12.3.1 ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ

Η κρουοξήρανση σήμερα χρησιμοποιείται εκτενέστατα για την παρασκευή φαρμακευτικών ουσιών (πλάσμα αίματος, εμβόλια, ορούς κ.ά.), αλλά και πολλά φάρμακα.

Ας σημειωθεί ότι σε μερικά προϊόντα – π.χ., πρωτεΐνες, πεπτίδια – είναι απαραίτητη η ύπαρξη ορισμένης ποσότητας νερού για να διατηρηθεί η δομή και η δραστηριότητά τους, οπότε είναι απαραίτητο η κρουοξήρανσή τους να γίνει σε ελεγχόμενες συνθήκες.

12.3.2 ΤΡΟΦΙΜΑ

Η κρουοξήρανση των τροφίμων εξυπηρετεί δύο σκοπούς: αφενός τα προϊόντα μπορούν να διατηρηθούν για μεγάλο χρονικό διάστημα, μια και έχει απομακρυνθεί – σε ποσοστό μέχρι και **98%** – η υγρασία και έχει περιοριστεί πολύ η μικροβιακή αλλοίωση, αλλά αφετέρου και γιατί περιορίζεται έτσι το βάρος και ο όγκος του προϊόντος. Είναι προφανές ότι σε περίπτωση υγρών προϊόντων, συμφέρει από άποψη κόστους να αποθηκεύεται και να μεταφέρεται αποξηραμένο υλικό, το οποίο ανακτά την αρχική του μορφή με προσθήκη νερού στον τόπο προορισμού ή/και

κατανάλωσής του. Η κρυοξήρανση τροφίμων έχει δώσει επίσης λύση στο πρόβλημα του περιορισμού όγκου και βάρους για τις τροφές των αστροναυτών!

Για παράδειγμα, ένα χιλιόγραμμο φράουλες που έχουν υποστεί κρυοξήρανση αντιστοιχεί σε δέκα κιλά «κανονικής» φράουλας, ενώ από ποσότητα **3 kg** κρέατος από κοτόπουλο προκύπτει **1 kg** αποξηραμένου υλικού [2].

Ένα από τα πιο γνωστά και διαδεδομένα προϊόντα, που παράγονται με κρυοξήρανση, είναι ο «στιγμαίος» καφές. Αρχικά, από τον ψημένο κοκκώδη καφέ παρασκευάζεται το ρόφημα, που στη συνέχεια ψύχεται στους **-40 °C**. Το παγωμένο στερεό υφίσταται λειοτριβήση μέχρι το επιθυμητό μέγεθος και το κοκκώδες στερεό τοποθετείται σε θάλαμο, όπου θερμαίνεται ελαφρά κάτω από κενό, απομακρύνεται το παγωμένο νερό, και παραλαμβάνεται το τελικό προϊόν, που είναι οι ευδιάλυτοι κόκκοι του καφέ [3].

10.3.3 ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ ΥΛΙΚΟ

Η κρυοξήρανση εφαρμόζεται στη συντήρηση ολόκληρων οργανισμών, όπως για παράδειγμα μικροβίων, ενζύμων, πρωτοζώων, βακτηριδίων κ.ά., αλλά και για μεγαλύτερα ζώα που προορίζονται για μουσειακά εκθέματα, για τα οποία είναι απαραίτητο να διατηρηθεί όχι μόνο ο ιστός αλλά και η εμφάνιση του ζώου.

12.3.4 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΟΡΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ανάλογα με την ταχύτητα ψύξης του αρχικού υλικού, οι σχηματιζόμενοι κρύσταλλοι του πάγου θα έχουν μεγάλο ή μικρό μέγεθος, με αντίστοιχη συνέπεια στη δομή του πορώδους αποξηραμένου προϊόντος. Την ιδιότητα αυτή εκμεταλλευόμαστε στην παραγωγή υλικού με ορισμένο τύπο πορώδους, που να είναι κατάλληλο για μια δεδομένη διεργασία (π.χ., ως καταλύτης, ή ως προσροφητικό υλικό).

12.3.5 ΒΙΒΛΙΑ – ΑΡΧΕΙΑΚΟ ΚΑΙ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΟ ΥΛΙΚΟ

Υδραυλικές αστοχίες σε κτήρια αλλά και φυσικές καταστροφές (πλημμύρες κλπ.) έχουν ως αποτέλεσμα να βραχεί πολύτιμο αρχαιολογικό υλικό (βιβλία κ.ά.), που από τη φύση τους δεν μπορούν να ξηρανθούν με θέρμανση. Σ' αυτές τις περιπτώσεις εφαρμόζεται με μεγάλη επιτυχία η κρυοξήρανση.

Σε μια τέτοια περίπτωση, τα βιβλία τοποθετούνται σε ράφια σε ειδικό θάλαμο, που έχει προψυχθεί στους **-30 °C** και εφαρμόζεται κενό **0.1 mm Hg**, με το δεύτερο ψυκτικό κύκλωμα του συμπυκνωτή στους **-50 °C**, ενώ μετά από μια ώρα, τα ράφια θερμαίνονται στους **40 °C**. Ο χρόνος, που χρειάζεται για να ξηρανθούν τα βιβλία είναι της τάξης των πέντε ημερών – ο χρόνος αυτός εξαρτάται από το πάχος των βιβλίων – και σ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας η πίεση διατηρείται περίπου στα **0.06 mm Hg**.

Σε μιαν άλλη παρόμοια εφαρμογή [4], τα βιβλία διατηρούνται για **56** ώρες σε πίεση **10⁻³ mm Hg** και θερμοκρασία **< -101 °C**, με θερμοκρασία ραφιών **≤ 54.4 °C** και θερμοκρασία βιβλίων **≤ 37.8 °C**. Η διεργασία διακόπτεται όταν σταθεροποιηθεί η ποσότητα του απομακρυνόμενου πάγου, αποκαθίσταται κανονική πίεση στον θάλαμο, και αν υπάρχουν βιβλία που είναι ακόμα ελαφρώς υγρά, αφήνονται σε θερμαινόμενα ράφια (**T ≤ 54.4 °C**) σε ελαττωμένη πίεση (**10 mm Hg**) για **26** ώρες. Η διεργασία διακόπτεται όταν η θερμοκρασία των βιβλίων γίνει **> 12.8 °C**.

Η κρυοξήρανση βρίσκει επίσης εφαρμογή στη διάσωση και συντήρηση ξύλινων αντικειμένων (κυρίως υπολειμμάτων από πλοία) ή και άλλων υλικών οργανικής προέλευσης (δέρματα, υφάσματα), που βρίσκονται μέσα σε υδάτινους χώρους (π.χ. βάλτους, θάλασσες). Η απλή ξήρανση θα είχε ως αποτέλεσμα τη συρρίκνωση και καταστροφή του υλικού, ενώ η

² Schafer W. and Stahnke O., 1979, Freeze-drying of foodstuffs, *Chemistry and Industry* (July 21), 461-465.

³ Ανάμεσα στους δύο παγκόσμιους πολέμους του 20 αι., η εμπορία και κατανάλωση καφέ γνώρισε μια ύφεση, με αποτέλεσμα οι παραγωγοί (και ιδιαίτερα της Βραζιλίας) να ζητήσουν από μεγάλες εταιρείες τροφίμων να βρουν τρόπους για να διατηρηθεί το πλεόνασμα της παραγωγής. Το σχετικό δίπλωμα ευρεσιτεχνίας κατατέθηκε από τη Nestlé το 1938.

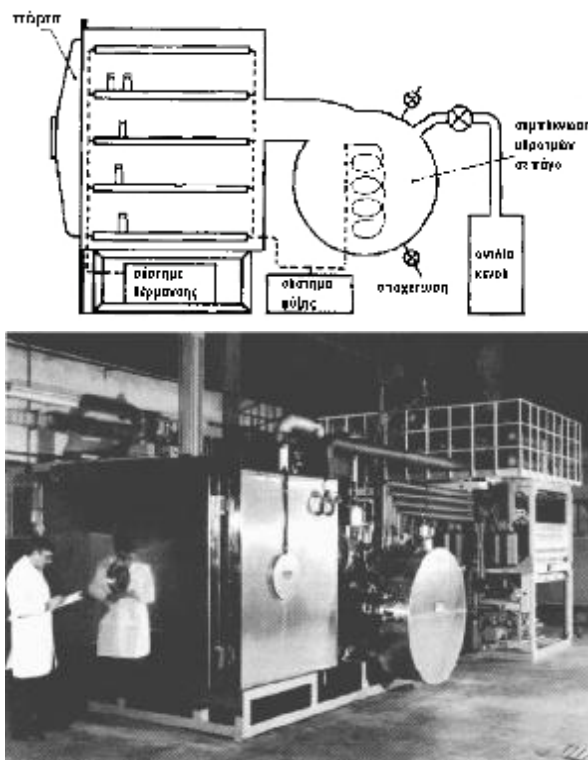
⁴ Davies L.A. and Tueller J.R., 1980, *Book Drying in a Space Chamber*, Lockheed Missiles and Space Company Public Service, Sunnyvale, CA, 13 p.

κρουοξήρανση απομακρύνει το νερό διατηρώντας ανέπαφη τη μορφή και υφή του [5,6].

12.4 Και λίγη ιστορία ...

Η λυοφιλίωση φαίνεται πως δεν είναι «σύγχρονη» ανακάλυψη: οι **Incas** που κατοικούσαν σε μεγάλο υψόμετρο, στο Περού (και οι σύγχρονοι απόγονοί τους, οι Ινδιάνοι **Quechua**, που εξακολουθούν να κατοικούν σ' αυτές τις περιοχές), χρησιμοποιούσαν μια παρόμοια τεχνική – και τη χρησιμοποιούν ακόμα και σήμερα – για να συντηρούν τις πατάτες τους: φτιάχνουν έναν πολτό, που τον αφυδατώνουν εκθέτοντάς τον στο ψύχος και την ελαττωμένη ατμοσφαιρική πίεση που επικρατεί στο υψόμετρό τους και παρασκευάζουν μια σκόνη (**chuno**), που μπορεί να φυλαχτεί μέχρι τέσσερα χρόνια. Η σκόνη αυτή μπορεί να ενυδατωθεί όποτε χρειαστεί, και η παραγόμενη τροφή έχει κρατήσει το μεγαλύτερο μέρος από τα αρχικά θρεπτικά συστατικά της πατάτας [7].

Στην Ευρώπη, η εξάχνωση του πάγου ήταν ήδη γνωστή από τα μέσα του 18^{ου} αι., και η πρώτη προσπάθεια για την αφυδάτωση βιολογικών ιστών έγινε στη Λειψία το 1890, όπου ο **Altman** έθεσε ιστούς παγωμένους στους $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε ξηραντήρα και στη συνέχεια εφάρμοσε κενό [8]. Η ανάπτυξη της βιομηχανικής κρουοξήρανσης έγινε στις πρώτες δεκαετίες του 20^{ου} αι., με αφορμή τη μεγάλη ζήτηση για πλάσμα αίματος, αφού μελετήθηκαν τόσο οι επιστημονικές αρχές όσο και οι πρακτικές λεπτομέρειες της διεργασίας [9,10].



Σχήμα 12.5. Συσκευές κρουοξήρανσης βιομηχανικής κλίμακας.

⁵ Gratten D.W., McCawley J.C. and Cook C., 1961, "The conservation of a waterlogged dug-out canoe using natural freeze-drying", 6th Triennial Meeting ICOM Committee for Conservation (Paris), Preprint no. 18/7/3.

⁶ Panter I., 1982, Conservation of leather artifacts recovered from the *Mary Rose*, *J. Soc. Leather Technologists and Chemists* (London) 66, 30-31.

⁷ Couriel, B., 1980, Freeze drying: past, present and future, *Journal of the Parenteral Drug Association* 34(5), 352-357.

⁸ Harris R.H., 1979, "Introduction", in R.O. Hower, *Freeze-Drying Biological Specimens: A Laboratory Manual*, Smithsonian Institution Press, Washington, DC, pp. 19-21.

⁹ Greaves, R. and Adair, M., 1939, High-vacuum condensation drying of proteins from the frozen state, *Journal of Hygiene* 39, 413-444.

¹⁰ Flosdorf E.W., 1945, Advances in drying by sublimation, *J. Chem. Education* (October), 470-480.